

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

Best Available Copy

(11)Publication number :

2003-272439

(43)Date of publication of application : 26.09.2003

(51)Int.Cl.

H01B 1/06

C08K 3/34

C08K 7/00

C08L101/12

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2002-077808

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 20.03.2002

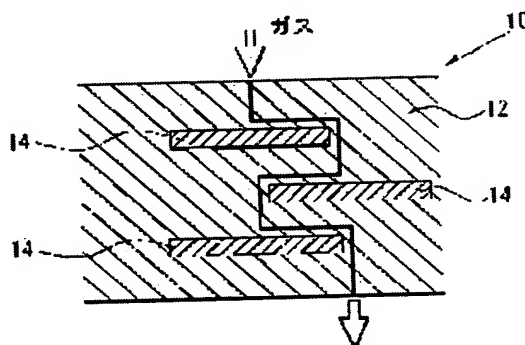
(72)Inventor : HASEGAWA NAOKI
KAWAKADO MASAYA
USUKI ARIMITSU

(54) COMPLEX HIGH-POLYMER ELECTROLYTE, ELECTROCHEMICAL DEVICE AND FUEL CELL USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a complexed high-polymer electrolyte having an excellent rigidity, strength, and heat resistance and capable of suppressing a micro short circuit and gas leak efficiently.

SOLUTION: The complex high-polymer electrolyte 10 is equipped with a solid high-polymer electrolyte 12 and a clay mineral 14 dispersed in the electrolyte 12. The clay mineral 14 should preferably be stratified, and such a stratified clay mineral should preferably be dispersed in the solid high-polymer electrolyte 12 so that the layer surfaces are parallel to one another.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.07.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-272439
(P2003-272439A)

(43) 公開日 平成15年9月26日 (2003.9.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	5 G 3 0 1
	7/00	7/00	5 H 0 2 6
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-77808(P2002-77808)

(22) 出願日 平成14年3月20日 (2002.3.20)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 長谷川 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 川角 昌弥

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100095669

弁理士 上野 登

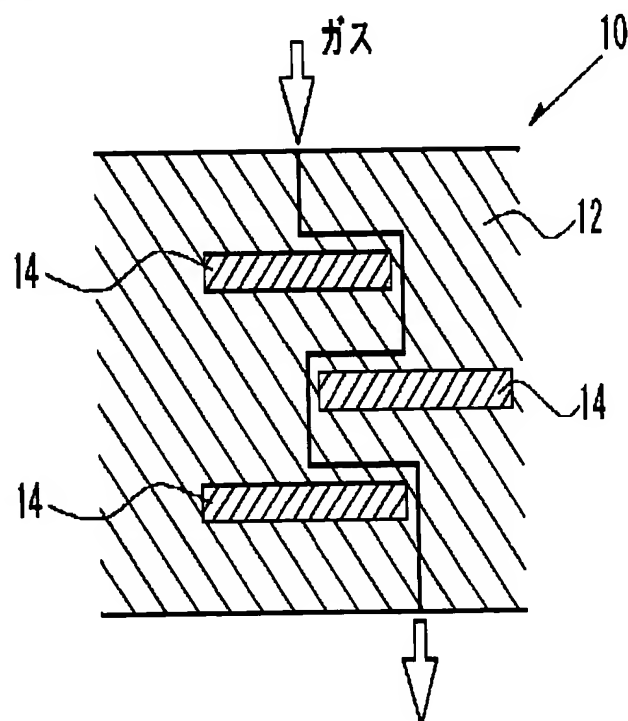
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合高分子電解質、並びにこれを用いた電気化学デバイス及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 剛性、強度及び耐熱性に優れ、マイクロショート及びガスリークを効率よく抑制することが可能な複合化高分子電解質を提供すること。

【解決手段】 本発明に係る複合高分子電解質10は、固体高分子電解質12と、固体高分子電解質12内に分散させた粘土鉱物14とを備えている。粘土鉱物14は、層状粘土鉱物が好ましい。また、層状粘土鉱物は、その層面が互いに平行になるように固体高分子電解質12内に分散していることが望ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質と、

該固体高分子電解質内に分散させた粘土鉱物とを備えた複合高分子電解質。

【請求項 2】 前記粘土鉱物は、層状粘土鉱物である請求項 1 に記載の複合高分子電解質。

【請求項 3】 前記層状粘土鉱物は、その層面が互いに平行となるように前記固体高分子電解質内に分散している請求項 2 に記載の複合高分子電解質。

【請求項 4】 固体高分子電解質と、
該固体高分子電解質内に分散させた無機絶縁材料からなる板状粉末とを備えた複合高分子電解質。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の複合高分子電解質を用いた電気化学デバイス。

【請求項 6】 請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の複合高分子電解質を用いた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複合高分子電解質、並びにこれを用いた電気化学デバイス及び燃料電池に関し、さらに詳しくは、燃料電池、水電解装置、ハロゲン化水素酸電解装置、食塩電解装置、水素及び／又は酸素濃縮器、湿度センサ、ガスセンサ等の各種電気化学デバイスに用いられる電解質膜等として好適な複合高分子電解質、並びにこれを用いた電気化学デバイス及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、各種の用途に利用されている。

【0003】 例えば、固体高分子型燃料電池は、連続的に供給される燃料が酸化する際に発生する化学エネルギーを直接、電気エネルギーとして取り出す電池であり、電解質膜として、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜が用いられている。

【0004】 また、SPE 電解法は、水を電気分解することにより水素と酸素を製造する方法であり、電解質として、従来のアルカリ水溶液に代えて、プロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜が用いられている。

【0005】 このような用途に用いられる固体高分子電解質としては、例えば、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）に代表される非架橋のパーフルオロ系電解質や各種の炭化水素系電解質が知られている。特に、パーフルオロ系電解質は、化学的安定性が非常に高いことから、燃料電池、SPE 電解装置等、過酷な条件下で使用される各種電気化学デバイス用の電解質膜として賞用されているものである。

【0006】 ところで、各種電気化学デバイスに用いられる電解質には、剛性、強度、耐熱性、電気伝導性等の複数の特性について高い値が要求されるのが一般的である。また、電気化学デバイスの使用条件が過酷になるほど、これらの複数の特性がより高いレベルで両立することが要求される。しかしながら、固体高分子電解質そのものを改良することによって、これらの複数の特性を同時に向上させるには限界がある。そこでこの問題を解決するために、従来から、固体高分子電解質と他の物質とを複合化させる種々の方法が提案されている。

【0007】 例えば、K. A. Mauritz et al., *Macromolecules* 1989, vol. 22, 1730-1734 には、テトラエトキシラン（TEOS）を含む溶液にナフィオン膜を浸漬し、膜内でゾルゲル反応を起こさせることにより得られる、シリカを複合化した電解質膜が開示されている。

【0008】 また、特表 2000-516014 号公報には、メタノールを燃料として用いた燃料電池においてメタノールのクロスオーバーを抑制するために、ナフィオン等のカチオン交換基を有するポリマに、リン酸ジルコニウム等の無機充填材を分散させた膜が開示されている。

【0009】 さらに、特開 2001-3509 号公報には、水が存在しない場合であってもプロトン伝導性を示し、かつ耐熱性を向上させるために、末端トリエトキシシリルポリテトラメチレンオキシド等の有機重合体と、12 タングストリン酸等の三次元架橋構造体とを有する膜内に、炭酸プロピレン等の比誘電率が 20 以上であるイオン伝達物質を含ませたイオン伝導性膜が開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 ナフィオンに代表される従来のパーフルオロ系電解質は、耐酸化性に優れているが、非架橋であるために耐熱性が低く、ガラス転移温度近傍である 130℃ 以上でクリープするという性質がある。そのため、従来のパーフルオロ系電解質は、一酸化炭素による電極触媒の被毒の防止や効率の点で有利な高温で使用できないという問題がある。

【0011】 一方、固体高分子電解質に対してシリカ、リン酸ジルコニウム等の不定形の無機充填材を複合化させると、剛性、強度及び耐熱性が向上する。そのため、これを用いた電気化学デバイスは、従来より作動温度を高くすることができる。しかしながら、電気化学デバイスの特性をさらに向上させるためには、他の特性を犠牲にすることなく、剛性、強度及び耐熱性をさらに向上させることが望まれる。

【0012】 また、燃料電池、SPE 電解装置等において、固体高分子電解質は、極めて薄い膜状に成形され、その両面に電極を接合した膜電極接合体（MEA）として使用される。MEA は、通常、カーボン布、カーボン紙等からなる多孔質の拡散層の表面に、触媒を担持させ

たカーボン及び電解質の混合物を塗布し、これと固体高分子電解質膜とをホットプレスすることにより製造されている。

【0013】この時、固体高分子電解質膜の厚さが極めて薄いために、MEA製造時又は運転時に電極間が接触する、いわゆるマイクロショートが発生する場合がある。マイクロショートの発生箇所が増大すると、電極間に直接流れる電流量が増大するので、電気化学デバイスの出力を低下させる原因となる。

【0014】一方、固体高分子電解質膜に対してシリカ、リン酸ジルコニウム等の不定形の無機充填材を複合化させると、膜の剛性、強度及び耐熱性が向上する。そのため、このような膜を用いてMEAを作製すると、マイクロショートを抑制することができる。しかしながら、電気化学デバイスの性能をさらに向上させるためには、マイクロショートの発生量をさらに抑制することが望まれる。

【0015】さらに、水素を含む燃料ガス及び酸素を含む酸化剤ガスを用いた固体高分子型燃料電池においては、一方の電極側に供給された反応ガスが他方の電極側に拡散する、いわゆるクロスオーバーが発生することが知られている。クロスオーバーする量が増大すると、電気化学反応に消費されない燃料が増大するので、燃料の利用率（燃費）や出力を低下させる原因となる。しかしながら、固体高分子電解質を不定形の無機充填材で補強する方法では、ガスのクロスオーバーを効率よく抑制することは困難である。

【0016】本発明が解決しようとする課題は、剛性、強度及び耐熱性に優れた複合高分子電解質を提供することにある。また、本発明が解決しようとする他の課題は、MEA製造時又は運転時におけるマイクロショートを低減することが可能な複合高分子電解質を提供することにある。さらに、本発明が解決しようとする他の課題は、ガスのクロスオーバーを低減することが可能な複合高分子電解質を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明に係る複合高分子電解質は、固体高分子電解質と、該固体高分子電解質内に分散させた粘土鉱物とを備えていることを要旨とする。この場合、前記粘土鉱物は、層状粘土鉱物が好ましい。また、該層状粘土鉱物は、その層面が互いに平行となるように前記固体高分子電解質内に分散していることが好ましい。

【0018】また、本発明に係る複合高分子電解質の2番目は、固体高分子電解質と、該固体高分子電解質内に分散させた無機絶縁材料からなる板状粉末とを備えていることを要旨とする。さらに、本発明に係る電気化学デバイス及び燃料電池は、本発明に係る複合高分子電解質を用いたことを要旨とするものである。

【0019】本発明に係る複合高分子電解質は、固体高

分子電解質に対して、粘土鉱物又は無機材料からなる板状粉末が複合化されているので、剛性、強度及び耐熱性が向上する。また、層状粘土鉱物又は無機材料からなる板状粉末と複合化させた場合には、MEA製造時又は運転時におけるマイクロショートの発生を効率よく抑制することができ、しかも、その物理的遮蔽効果により、ガスのクロスオーバーを効率よく抑制することができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の第1の実施の形態に係る複合高分子電解質は、固体高分子電解質と、固体高分子電解質内に分散させた粘土鉱物とを備えている。

【0021】初めに、固体高分子電解質について説明する。固体高分子電解質とは、固体高分子化合物のいずれかに電解質基が結合しているものをいう。本発明において、固体高分子電解質の種類は特に限定されるものではなく、種々の組成を有する固体高分子電解質、あるいは直鎖状、分枝状等、種々の分子構造を備えた固体高分子電解質に対して本発明を適用することができる。

【0022】すなわち、固体高分子電解質は、高分子鎖中にC-F結合を含む固体高分子化合物のいずれかに電解質基が結合しているもの（以下、これを「フッ素系電解質」という。）であっても良く、あるいは、高分子鎖中にC-H結合のみを含む固体高分子化合物のいずれかに電解質基が結合しているもの（以下、これを「炭化水素系電解質」という。）であっても良い。

【0023】また、フッ素系電解質は、高分子鎖中にC-F結合及びC-H結合の双方を有する固体高分子化合物のいずれかに電解質基が結合しているもの（以下、これを「フッ素・炭化水素系電解質」という。）であっても良く、あるいは、高分子鎖中にC-F結合を含み、かつC-H結合を含まない固体高分子化合物のいずれかに電解質基が結合しているもの（以下、これを「パーフルオロ系電解質」という。）であっても良い。なお、フッ素系電解質には、C-F結合の他、C-CI結合やその他の結合（例えば、-O-、-S-、-C(=O)-、-N(R)-等）が含まれていても良い。

【0024】また、炭化水素系電解質は、高分子鎖中に芳香環を有しない固体高分子化合物のいずれかに電解質基が結合しているもの（以下、これを「脂肪族炭化水素系電解質」という。）であってもよく、あるいは、高分子鎖のいずれかに芳香環を有する固体高分子化合物のいずれかに電解質基が結合しているもの（以下、これを「芳香族炭化水素系電解質」という。）であっても良い。

【0025】さらに、芳香族炭化水素系電解質は、結合連鎖の一部にアルキレン鎖（ $-(CH_2)_n-$ 、 $n \geq 1$ ）や分岐炭素構造（例えば、 $-CHCH_3-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 等）を含む固体高分子化合物のいずれかに電解質基が結合しているもの（以下、これを「部分芳

香族炭化水素系電解質」という。)であっても良く、あるいは、結合連鎖の中にアルキレン鎖や分岐炭素構造を含まない固体高分子化合物のいずれかに電解質基が結合しているもの(以下、これを「全芳香族炭化水素系電解質」という。)でも良い。

【0026】固体高分子電解質に備えられる電解質基の種類についても、特に限定されるものではない。電解質基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基、スルホンイミド基等が好適な一例として挙げられる。

【0027】また、固体高分子電解質には、これらの電解質基の内、いずれか1種類のみが含まれていても良く、あるいは、2種以上が含まれていても良い。さらに、電解質基が結合している位置についても、特に限定されるものではない。すなわち、電解質基は、直鎖状固体高分子化合物に直接結合していても良く、あるいは、分枝状固体高分子化合物の主鎖又は側鎖のいずれかに結合していても良い。

【0028】パーフルオロ系電解質としては、具体的には、デュボン社製ナフィオン(登録商標)、旭化成(株)製アシプレックス(登録商標)、旭硝子(株)製フレミオン(登録商標)等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。

【0029】また、フッ素・炭化水素系電解質としては、具体的には、高分子鎖のいずれかにスルホン酸基等の電解質基が導入されたポリスチレンーグラフトーエチレンテトラフルオロエチレン共重合体(以下、これを「PS-g-ETFE」という。)、ポリスチレンーグラフトーポリテトラフルオロエチレン等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。

【0030】また、脂肪族炭化水素系電解質としては、具体的には、高分子鎖のいずれかにスルホン酸基等の電解質基が導入されたポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル系樹脂、ポリエステル、ポリサルホン、ポリエーテル等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。

【0031】また、部分芳香族炭化水素系電解質としては、具体的には、高分子鎖のいずれかにスルホン酸基等の電解質基が導入されたポリスチレン、芳香環を有するポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。

【0032】また、全芳香族炭化水素系電解質としては、具体的には、高分子鎖のいずれかにスルホン酸基等の電解質基が導入されたポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレン、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリフェニ

レンサルファイド等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。

【0033】これらの中でも、フッ素系電解質、特にパーフルオロ系電解質は、高分子鎖内にC-F結合を有しているので、これに対して本発明を適用すれば、耐熱性及び耐酸化性に優れた複合高分子電解質が得られる。また、芳香族炭化水素系電解質、特に全芳香族炭化水素系電解質は、酸基の導入が比較的容易であるので、これに対して本発明を適用すれば、高い電気伝導度を有する複合高分子電解質が得られる。

【0034】次に、粘土鉱物について説明する。粘土鉱物とは、適当な水分が加わると粘着性及び可塑性を示す微細な鉱物をいい、その組成や結晶構造などに応じて、層状、筒状、粒子状等、種々の粒子形態をとる。本発明においては、いずれの粒子形態を備えた粘土鉱物であっても使用することができる。これらの中でも、層状の粒子形態を備えた粘土鉱物(以下、これを「層状粘土鉱物」という。)は、ガスの遮蔽効果とマイクロショート抑制効果に優れているので、固体高分子電解質内に分散させるための粘土鉱物として特に好適である。

【0035】また、粘土鉱物の大部分は、Si-O四面体が底面酸素を共有することによって2次元的につながった四面体シートと、Al³⁺、Mg²⁺、Fe²⁺等の中型の陽イオンを6個のOH⁻又はO²⁻が囲んだ八面体が稜を共有することによって2次元的につながった八面体シートとが、種々の周期で積み重なった層状珪酸塩である。層状珪酸塩は、フィロ珪酸塩とも呼ばれている。層状珪酸塩の底面間隔(層面に垂直な方向の周期)は、通常、7~12Åである。

【0036】層状珪酸塩は、後述するように、水等の所定の溶媒により容易に膨潤し、四面体シート及び八面体シートからなる単位層が十~数十層積層した層状の粒子形態として分散させるのが容易である。そのため、層状珪酸塩は、固体高分子電解質内に分散させるための粘土鉱物として特に好適である。

【0037】層状珪酸塩としては、具体的には、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、ステブンスサイト、ノントロナイト等のスメクタイト系の層状珪酸塩や、パーミキュライト、ハロイサイト、タルク、膨潤マイカ等が好適な一例として挙げられる。また、これらは、天然のものでも、合成されたものでも用いることができる。

【0038】また、層状珪酸塩は、層内の陽イオンが電荷の異なる他の陽イオンで置換されることによって、負の層電荷を持っている場合がある。この場合、層間にLi、Na、K等のアルカリ金属イオンや、Ca等のアルカリ土類金属イオンが入ることによって電荷のバランスが保たれる。本発明においては、負の層電荷一価当たりの層表面の占有面積が25Å²以上200Å²以下である層状珪酸塩を用いるのが好ましい。

【0039】適切な層電荷（すなわち、占有面積）を有する層状珪酸塩は、水等の所定の溶媒によって容易に膨潤するので、固体高分子電解質内部に層状の粒子形態で、微細かつ均一に分散させることができる。一方、層電荷が過剰である場合（すなわち、占有面積が 25\AA^2 未満である場合）、あるいは層電荷が過小である場合（すなわち、占有面積が 200\AA^2 を越える場合）には、いずれも、層状珪酸塩が水等の所定の溶媒により膨潤しにくくなり、固体高分子電解質内部に均一かつ微細に分散させるのが困難となる。占有面積は、さらに好ましくは、 25\AA^2 以上 180\AA^2 以下、さらに好ましくは、 50\AA^2 以上 180\AA^2 以下である。

【0040】固体高分子電解質内に分散させる粘土鉱物の平均粒径は、 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。微細な粘土鉱物を固体高分子電解質内部に均一に分散させることによって、電気伝導度を犠牲にすることなく、剛性、強度及び耐熱性に優れた複合高分子電解質を得ることができる。粘土鉱物の平均粒径は、さらに好ましくは、 $5\mu\text{m}$ 以下である。

【0041】また、粘土鉱物が層状粘土鉱物である場合、その平均粒径（＝最大寸法の平均値）は、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは、 $1\mu\text{m}$ 以下である。また、層状粘土鉱物の平均アスペクト比（＝最大寸法／最小寸法の平均値）は、10以上が好ましく、さらに好ましくは、20以上、さらに好ましくは、40以上である。層状粘土鉱物の平均アスペクト比は、その結晶構造を維持できる限り、大きい程良い。

【0042】さらに、粘土鉱物が層状粘土鉱物である場合、各層状粘土鉱物の層面（最も広い面積を占める面）が互いに平行になるように、固体高分子電解質内に分散させるのが好ましい。また、本実施の形態に係る複合高分子電解質を膜状に成形する場合、層状粘土鉱物の層面が膜面に対して平行になるように、層状粘土鉱物を分散させるのが好ましい。その層面が電解質膜の膜面に対して平行となるように層状粘土鉱物を分散させると、ガスのクロスオーバーやマイクロショートのを効率的に抑制することができる。

【0043】なお、本発明において、「層状粘土鉱物が互いに平行に分散している」とは、すべての層状粘土鉱物が固体高分子電解質内部において完全に平行に配列している場合に限らず、層状粘土鉱物の全部又は一部が若干の傾きをもって分散している場合も含まれる。

【0044】複合高分子電解質に含まれる粘土鉱物の含有量は、複合高分子電解質の総重量に対して、0.1wt%以上30wt%以下が好ましい。粘土鉱物の含有量が0.1wt%未満になると、剛性、強度、耐熱性、ガス遮蔽性及び耐マイクロショート性に優れた複合高分子電解質が得られない。一方、粘土鉱物の含有量が30wt%を越えると、複合高分子電解質のガス遮蔽性及び耐マイクロショート性は向上するが、複合高分子電解質が

脆化したり、電気伝導性が低下するので好ましくない。粘土鉱物の含有量は、さらに好ましくは、1wt%以上30wt%以下、さらに好ましくは、1wt%以上15wt%以下である。

【0045】次に、本実施の形態に係る複合高分子電解質の作用について説明する。固体高分子電解質内に所定量の粘土鉱物を分散させると、電気伝導度を大幅に低下させることなく、剛性、強度、及び耐熱性を向上させることができる。そのため、これを用いて各種電気化学デバイスを作製すれば、作動温度を高くすることができ、効率を向上させることができる。

【0046】また、一般に、固体高分子電解質の一方の面にガスを供給すると、ガスの一部は、固体高分子電解質内に溶解する。溶解したガスは、固体高分子電解質内を拡散して、他方の面から雰囲気中に排出される。例えば、燃料電池においてこのようなガスのクロスオーバーが発生した場合には、燃料電池の出力や燃費を低下させる原因となる。

【0047】これに対し、固体高分子電解質内に所定量の粘土鉱物を微細分散させると、粘土鉱物が物理的障害となって、ガスのクロスオーバーが抑制される。また、層状粘土鉱物を微細分散させた場合には、溶解したガスは、層状粘土鉱物を大きく迂回しながら固体高分子電解質内を拡散する頻度が増大するので、ガスのクロスオーバーが効率よく抑制される。

【0048】特に、図1に示すように、膜状に成形された固体高分子電解質12の膜面に対して層状粘土鉱物14の層面が平行になるように、層状粘土鉱物14が微細分散している複合高分子電解質10の場合には、層状粘土鉱物14による物理的遮蔽効果がさらに増大し、ガスのクロスオーバーがさらに効率よく抑制される。

【0049】また、MEA作製時において、拡散層の表面に触媒を担持させたカーボン及び電解質の混合物を塗布すると、拡散層の表面にはミクロな凹凸が発生する。極めて厚さの薄い固体高分子電解質膜の両面にこのような拡散層を配置し、ホットプレスを行うと、拡散層表面の凸部が固体高分子電解質膜内部に深く潜り込む。その結果、凸部の高さが特に高い部分において、マイクロショートが発生し、電気化学デバイスの出力を低下させる原因となる。

【0050】これに対し、固体高分子電解質内に粘土鉱物を分散させると、固体高分子電解質膜の剛性が増し、固体高分子電解質膜内部への凸部の潜り込みが抑制される。また、層状粘土鉱物を微細分散させた場合には、対向する電極間が層状粘土鉱物により遮蔽される割合が増大し、マイクロショートが効率よく抑制される。

【0051】特に、図2に示すように、膜状に成形された固体高分子電解質12の膜面に対して層状粘土鉱物14の層面が平行になるように、層状粘土鉱物14が微細分散している複合高分子電解質10の場合には、拡散層

(図示せず)に塗布されたカーボン16a…、16b…の内、特に突出した部分が固体高分子電解質12内に潜り込んでも、互いに平行に並んだ層状粘土鉱物14、14により対向するカーボン16a-カーボン16b間が遮蔽されるので、マイクロショートがさらに効率よく抑制される。

【0052】次に、本実施の形態に係る複合高分子電解質の製造方法について説明する。本実施の形態に係る複合高分子電解質は、種々の方法により製造することができる。第1の方法は、溶媒中に固体高分子電解質又はその前駆体及び粘土鉱物を添加した溶液を調整し、これを固化するものである。

【0053】固体高分子電解質の前駆体とは、加水分解、置換反応、付加反応等により固体高分子電解質となり得る固体高分子化合物をいう。また、溶媒には、固体高分子電解質又はその前駆体を溶解させることができ、かつ粘土鉱物を微細分散させることができるもの、すなわち固体高分子電解質又はその前駆体と粘土鉱物の双方に対して親和性を有するものを用いる。

【0054】例えば、スルホン酸基を備えたナフィオン等の電解質基を備えた固体高分子電解質は、親水性であり、水に溶解する。一方、所定の占有面積を有する層状珪酸塩は、水により容易に膨潤し、層状の粒子形態となって水中に微細分散する。従って、親水性の固体高分子電解質内に層状珪酸塩を分散させる場合には、溶媒として水を用いるのが好ましい。

【0055】なお、水以外であっても、相対的に極性の大きい溶媒であれば、親水性の固体高分子電解質を溶解させ、かつ層状珪酸塩を微細分散させることができる。このような溶媒としては、具体的には、ジエチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノアセチレート、エチレングリコールジアセチレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、メタノール、エタノール、プロパノール、ジメチルスルホキシド等が好適な一例として挙げられる。また、これらはそれぞれ単独で用いても良く、あるいは、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0056】また、例えば、ナフィオンのフルオライド体等のスルホンフルオライド基を備えた固体高分子電解質の前駆体は、疎水性であり、水には溶解しないが、フッ素系溶媒には溶解する。一方、所定の占有面積を有する層状珪酸塩は、水中では微細分散するが、フッ素系溶媒中では微細分散しない。

【0057】しかしながら、層状珪酸塩の層間イオンを所定の有機化合物で置換(有機化)すると、疎水性となり、フッ素系溶媒中に容易に微細分散させることができる。従って、この溶媒中に前駆体及び有機化された層状珪酸塩を添加すれば、疎水性の前駆体内に有機化された

層状珪酸塩を層状の粒子形態で、均一かつ微細分散させることができる。

【0058】有機化された層状珪酸塩(有機化クレイ)は、まず有機化されていない層状珪酸塩(非有機化クレイ)を水中に分散させ、これに有機陽イオンを有する有機化合物を加えることにより得られる。層状珪酸塩の有機化に用いる有機化合物としては、具体的には、アンモニウム塩、ピリジウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩等のオニウム塩が好適な一例として挙げられる。これらの中でも、アンモニウム塩は、層間イオンとの交換が容易であるので、有機化のための有機化合物として好適である。

【0059】具体的には、オクタデシルアンモニウムイオン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+\text{H}_3$)、モノメチルオクタデシルアンモニウムイオン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+\text{H}_2(\text{CH}_3)$)、ジメチルオクタデシルアンモニウムイオン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2$)、ドデシルアンモニウムイオン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+\text{H}_3$)、4-アミノ-n-酪酸イオン($\text{H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$)、6-アミノ-n-カプロン酸イオン($\text{H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$)、8-アミノカプリル酸イオン($\text{H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$)、10-アミノデカン酸イオン($\text{H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$)、12-アミノドデカン酸イオン($\text{H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$)、14-アミノテトラデカン酸イオン($\text{H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$)、16-アミノヘキサデカン酸イオン($\text{H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$)、18-アミノオクタデカン酸イオン($\text{H}_3^+\text{N}(\text{CH}_2)_{17}\text{COOH}$)等の有機陽イオンを有するアンモニウム塩が好適である。

【0060】なお、フッ素系溶媒以外であっても、相対的に極性の小さい溶媒であれば、疎水性の前駆体を溶解させ、かつ有機化クレイを微細分散させることができる。このような溶媒としては、具体的には、N、N-ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ベンゾニトリル等が好適な一例として挙げられる。また、これらはそれぞれ単独で用いても良く、あるいは、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0061】溶媒に対する固体高分子電解質又はその前駆体と粘土鉱物の添加順序は、特に限定されるものではない。すなわち、溶媒に対して両者を同時に添加しても良く、あるいは、いずれか一方を先に添加しても良い。また、両者を各別に溶媒に溶解又は分散させ、これらを混合しても良い。

【0062】溶媒の総添加量は、「固体高分子電解質又はその前駆体+粘土鉱物」1重量部に対して、0.3重量部以上1000重量部以下が好ましい。溶媒の添加量が0.3重量部未満であると、溶液中における粘土鉱物の分散が不十分となる。一方、溶媒の添加量が1000重量部を越えると、溶媒を蒸発させるために多くの熱量

が必要となり、高コストとなる。溶媒の総添加量は、さらに好ましくは、0.5重量部以上500重量部以下、さらに好ましくは、0.5重量部以上100重量部以下である。

【0063】所定量の粘土鉱物が分散した複合高分子電解質が得られるように、固体高分子電解質又はその前駆体及び粘土鉱物を秤量し、所定量の溶媒に対してこれらを添加すると、これらが溶解又は分散した均一な溶液が得られる。この溶液を、例えば基板表面にキャストして溶媒を除去する等の固化手段を用いて固化すれば、所定の形状を有する成形体を得られる。また、この成形体に対し、必要に応じて、加水分解、洗浄等の処理を施すと、所定量の粘土鉱物が均一に分散した複合高分子電解質膜が得られる。

【0064】第1の方法は、固体高分子電解質又はその前駆体と粘土鉱物の双方に対して親和性のある溶媒を用いているので、比較的容易に、固体高分子電解質又はその前駆体内に粘土鉱物を均一かつ微細に分散させることができる。また、粘土鉱物として層状珪酸塩を用いた場合には、粘土鉱物を層状の粒子形態として分散させることができる。さらに、適切な条件下で溶液を固化すれば、層状粘土鉱物が互いに平行に微細分散した複合高分子電解質が得られる。

【0065】第2の方法は、熔融した固体高分子電解質の前駆体に対して粘土鉱物を加えて混練し、混練物を所定の形状に成形する方法である。固体高分子電解質は、一般に熔融温度以下に分解温度を有するため熔融できないが、前駆体は、加熱することによって熔融する。そのため、熔融した前駆体に粘土鉱物を添加すれば、前駆体中に粘土鉱物を分散させることができる。

【0066】また、粘土鉱物として層状珪酸塩を用いる場合において、熔融した前駆体と層状珪酸塩との親和性が低いときには、これらを単に混練するだけでは、層状珪酸塩を層状の粒子形態で前駆体中に均一かつ微細分散させることは困難である。このような場合には、層状珪酸塩を上述した有機化合物により有機化し、これを前駆体に加えて混練するのが好ましい。この方法は、前駆体の熔融温度が有機化合物の分解温度より低い場合に有効な方法である。

【0067】あるいは、熔融した前駆体に対して、層状珪酸塩及びこれを膨潤させることが可能な溶媒を加えて混練しても良い。この方法は、有機化クレイ及び非有機化クレイの双方に対して適用可能であるが、特に、前駆体の熔融温度が有機化に用いられる有機化合物の分解温度より高い場合、すなわち、有機化クレイを使用できない場合に有効な方法である。

【0068】この場合、層状珪酸塩を均一かつ微細に分散させるためには、層状珪酸塩が膨潤した状態で、熔融した前駆体と接触させれば良い。従って、溶媒は、熔融状態の前駆体と層状珪酸塩とが接触した後又はそれ以前

のいずれのタイミングで添加しても良い。具体的には、前駆体を熔融させ、これに対して溶媒で膨潤させた層状珪酸塩を添加するのが好ましい。また、前駆体と層状珪酸塩とを乾燥状態で混合し、次いで前駆体を熔融させて十分に混練した後、これに対して溶媒を添加しても良い。また、溶媒で膨潤させた層状珪酸塩と前駆体とを混合し、次いで前駆体の熔融温度以上に加熱しても良い。

【0069】所定の溶媒が共存する状態で、層状珪酸塩と熔融した前駆体とを接触させると、溶媒が層状珪酸塩の層間の弱い化学結合を切断する。次いで、溶媒蒸気が層状珪酸塩の層間から抜け出し、その代わりに熔融した前駆体が層間に圧入される。特に、溶媒の蒸気で作り出される高圧雰囲気下で層状珪酸塩と熔融した前駆体とを接触させると、層間への前駆体の圧入がさらに促進される。そのため、層状珪酸塩と前駆体との親和性が低い場合であっても、前駆体中に層状珪酸塩を層状の粒子形態で均一かつ微細分散させることができる。

【0070】このような方法により得られた混練物を、押出成形法、カレンダー成形法等の成形方法を用いて成形すれば、所定の形状を有する成形体を得られる。また、この成形体に対して、必要に応じて、加水分解、洗浄等の処理を施すと、所定量の粘土鉱物が均一に分散した複合高分子電解質が得られる。さらに、成形方法及び成形条件を最適化すれば、層状粘土鉱物が互いに平行に分散した複合高分子電解質が得られる。

【0071】第3の方法は、固体高分子電解質又はその前駆体に対して、水及び粘土鉱物の原料となる酸化物（例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 等）を添加し、所定の温度及び圧力下で粘土鉱物を水熱合成する方法である。このような方法によれば、固体高分子電解質又はその前駆体内部において粘土鉱物をその場合合成することができる。また、この時に合成条件を最適化すれば、粘土鉱物の粒子形態を制御することができる。さらに、得られた反応物を適切な条件下で成形すれば、粘土鉱物が微細分散した複合高分子電解質、あるいは層状粘土鉱物が互いに平行に分散した複合高分子電解質が得られる。

【0072】次に、本発明の第2の実施の形態に係る複合高分子電解質について説明する。本実施の形態に係る複合高分子電解質は、固体高分子電解質と、固体高分子電解質内に分散させた無機絶縁材料からなる板状粉末とを備えている。すなわち、粘土鉱物に代えて、無機材料からなる板状粉末を用いた点が、第1の実施の形態とは異なる。

【0073】このような無機材料としては、具体的には、アルミナ等のセラミック絶縁材料、 C_{60} 等を加工した炭素絶縁材料等が好適な一例として挙げられる。これらの中でも、アルミナは、微細な板状粉末が得られ、かつ固体高分子電解質内での分散が容易であるので、特に好適である。その他の点については、第1の実施の形態に係る複合高分子電解質と同様であるので、説明を省

略する。

【0074】本実施の形態に係る複合高分子電解質は、固体高分子電解質又はその前駆体が溶解した溶液中に板状粉末を分散させ、固化させる方法、溶融した前駆体に対して板状粉末を加えて混練し、混練物を成形する方法、あるいは、水熱法を用いて板状粉末をその場合成する方法等により製造することができる。また、この時に成形方法、成形条件等を最適化すれば、板状粉末が互いに平行に分散した複合高分子電解質が得られる。

【0075】本実施の形態に係る複合高分子電解質は、板状粉末が均一に分散しているので、剛性、強度及び耐熱性が向上する。また、板状粉末によって剛性が増すために、MEA作製時又は運転時におけるマイクロショートが抑制される。さらに、板状粉末による物理的遮蔽効果により、ガスのクロスオーバーが抑制される。特に、本実施の形態に係る複合高分子電解質を膜状に成形する場合において、板状粉末の最も広い面積を占める面が膜面に対して平行となるよう、板状粉末を分散させると、マイクロショートとクロスオーバーを効率よく抑制することができる。

【0076】

【実施例】（実施例1）高純度Na⁺モンモリロナイト（クニミネ工業（株）製、クニピア（登録商標）F）を水に分散させ、0.2wt%の分散液Aを調整した。また、市販のナフィオン溶液（アルドリッチ社製）を水で希釈し、2wt%の溶液Bを調整した。次に、分散液A 25.6gを攪拌しながら、所定量の溶液Bを滴下混合し、混合溶液を得た。この混合溶液を用いて、キャスト法により膜を作製した。

【0077】次に、得られた膜を140℃にて真空加熱処理し、水分を除去した。次いで、これを15%硝酸にて2回洗浄後、蒸留水で2回洗浄し、ナフィオン[®]モンモリロナイト複合膜を得た。本実施例で得られた複合膜の破断面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均粒径1μm、厚さ5nmである層状の粘土鉱物粒子が膜面に対して平行に分散していることが確認された。また、得られた膜の厚さは26μm、モンモリロナイト含有量は

2.5wt%であった。

【0078】（実施例2）分散液Aの重量を52.6gとした以外は、実施例1と同一の手順に従い、ナフィオン[®]モンモリロナイト複合膜を得た。本実施例で得られた複合膜の厚さは25μm、モンモリロナイト含有量は5.0wt%であった。

【0079】（実施例3）分散液Aの重量を111.1gとした以外は、実施例1と同一の手順に従い、ナフィオン[®]モンモリロナイト複合膜を得た。本実施例で得られた複合膜の厚さは26μm、モンモリロナイト含有量は10.0wt%であった。

【0080】（実施例4）分散液Aの重量を428.6gとした以外は、実施例1と同一の手順に従い、ナフィオン[®]モンモリロナイト複合膜を得た。本実施例で得られた複合膜の厚さは24μm、モンモリロナイト含有量は30.0wt%であった。

【0081】（比較例1）厚さ27μmのナフィオン111膜をそのまま実験に用いた。

【0082】実施例1～4で得られた複合膜及び比較例1で得られナフィオン111膜について、電気伝導度、水素透過係数及び酸素透過係数を測定した。なお、電気伝導度は、25℃の純水中において交流法（測定周波数10kHz）により求めた膜抵抗と、膜厚から算出した。また、水素及び酸素の透過係数は、ヤマト科学（株）製ガス透過装置を用いて測定した。なお、透過係数の測定温度は25℃とし、被測定ガスはバブラを用いて相対湿度40～60%に加湿した状態で装置に供給した。

【0083】また、得られた膜に白金カーボン電極を接合し、燃料電池を作製した。次いで、各燃料電池について、表1に示す条件下で、開回路電圧（OCV）及び定常運転（電流密度0.5A/cm²）を行った時の出力電圧を評価した。さらに、セルを完全にドライとし、セル抵抗を測定した。表2にその結果を示す。

【0084】

【表1】

	カソード	アノード
気体	空気	水素
バブラー温度	60℃	60℃
過剰率*	2.0	1.2
圧力	2atm	2atm

*) 電流密度：0.5A/cm²時

**) セル温度100℃、加湿バブラー温度60℃
【表2】

【0085】

	クレイ量 (wt%)	電気伝導度 (S/cm)	透過係数*		セル抵抗 (Ω/cm^2)	OCV (V)	出力電圧 (V)
			H ₂	O ₂			
実施例 1	2.5	0.076	0.91	0.72	160	0.89	0.71
実施例 2	5.0	0.077	0.65	0.51	200	0.92	0.72
実施例 3	10.0	0.072	0.55	0.44	220	0.91	0.69
実施例 4	30.0	0.065	0.30	0.26	—	—	—
比較例 1	—	0.075	1.30	0.96	100	0.86	0.71

* 透過係数: ($\times 10^{-11}$ mol/cm \cdot sec \cdot atm)

【0086】複合膜の電気伝導度は、クレイ量を30wt%とした実施例4を除き、ナフィオン111膜（比較例1）とほぼ同等であった。また、複合膜を用いて作製した燃料電池の出力電圧は、MEA作製時に膜が破損した実施例4を除き、比較例1とほぼ同等であった。すなわち、固体高分子電解質内に粘土鉱物を分散させても、出力特性に悪影響を及ぼすことはなかった。

【0087】これに対し、水素及び酸素透過係数は、いずれも、クレイ量が増加するほど小さくなった。また、燃料電池の開回路電圧は、クレイ量が増加するほど小さくなった。開回路電圧は、ガスリークの指標となるものであり、開回路電圧が大きいほど、ガスリークが少ないことを示している。

【0088】さらに、ドライ時のセル抵抗は、クレイ量が増加するほど大きくなった。セル抵抗は、マイクロショートの際の量の目安となるものであり、セル抵抗が大きいほどマイクロショート量が少ないことを示している。

【0089】表2より、ナフィオン内部に適量の層状粘土鉱物を分散させることによって、電気伝導度及び出力電圧を犠牲にすることなく、水素及び酸素のクロスオーバー、並びにマイクロショートを抑制できることがわかる。

【0090】以上、本発明の実施の形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の改変が可能である。

【0091】例えば、上記実施の形態においては、固体高分子電解質内に粘土鉱物又は無機材料からなる板状粉末を分散させた例について説明したが、固体高分子電解質内に粘土鉱物及び無機材料からなる板状粉末の双方を分散させても良い。あるいは、固体高分子電解質内に、粘土鉱物及び／又は無機材料からなる板状粉末を分散させるに加えて、シリカ、リン酸ジルコニウム等の不

定形の無機材料をさらに分散させても良い。

【0092】また、上記実施例においては、固体高分子型燃料電池に対して本発明に係る複合高分子電解質を適用した例について説明したが、本発明の用途はこれに限定されるものではなく、各種電解装置、水素及び／又は酸素濃縮器、あるいは各種センサ等に対しても適用することができる。

【0093】

【発明の効果】本発明に係る複合高分子電解質は、固体高分子電解質内に粘土鉱物を分散させているので、剛性、強度及び耐熱性が向上するという効果がある。また、層状粘土鉱物を分散させた場合には、MEA作製時及び運転時におけるマイクロショート及びガスリークを効率よく抑制できるという効果がある。特に、その層面が互いに平行となるように層状粘土鉱物を分散させた場合には、その物理的遮蔽効果によって、マイクロショート及びガスリークをさらに効率よく抑制できるという効果がある。

【0094】また、本発明に係る複合高分子電解質の2番目は、固体高分子電解質内に無機材料からなる板状粒子を分散させているので、剛性、強度及び耐熱性が向上するという効果がある。また、板状粉末の物理的遮蔽効果によって、マイクロショート及びガスリークを効率よく抑制できるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

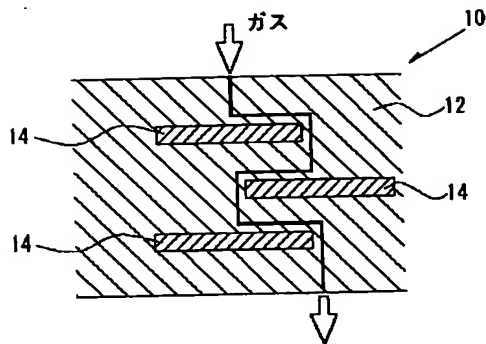
【図1】 本発明の一実施の形態に係る複合高分子電解質の断面模式図である。

【図2】 図1に示す複合高分子電解質を用いて作製したMEAの断面模式図である。

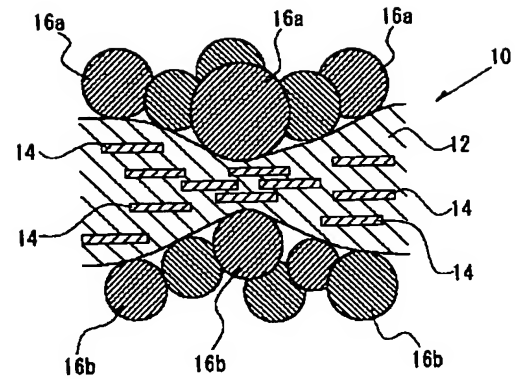
【符号の説明】

- 10 複合高分子電解質
- 12 固体高分子電解質
- 14 粘土鉱物（層状粘土鉱物）

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコート* (参考)

H O 1 M 8/10
(72) 発明者 臼杵 有光

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

H O 1 M 8/10
F ターム (参考)

4J002 AA041 BC121 BN201 CE001
CF001 CF141 CG001 CG021
CH071 CH091 CL001 CL071
CM041 CN011 CN031 DA016
DE140 DJ006 DJ036 DJ046
DJ056 FA016 FB086 FD111
GQ02
5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 CX05 EE11 EE12 EE18

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**